

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-218734

(43)Date of publication of application : 12.09.1988

(51)Int.Cl.

C08G 73/06

(21)Application number : 62-048952

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 05.03.1987

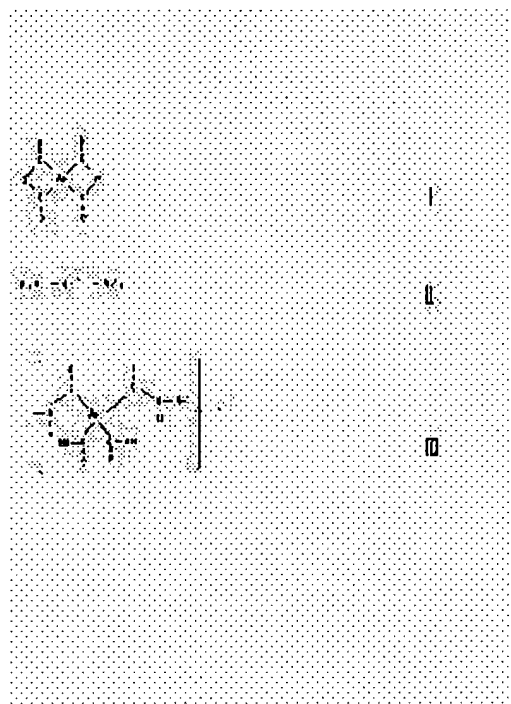
(72)Inventor : MURAI NOBUYUKI
KOBAYASHI TADASHI

(54) PRODUCTION OF POLYAMIC ACID SOLUTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled solution with decreased viscosity, outstanding in processability, etc., by reaction between an aromatic diacid anhydride and aromatic diamine in an organic polar solvent mixed with acetone or methyl ethyl ketone.

CONSTITUTION: In a mixed solvent made up of (A) 10W80wt.% of acetone or methyl ethyl ketone and (B) the rest of an organic polar solvent (e.g., N,N- dimethylacetamide), a reaction is carried out between, (C) an aromatic diacid anhydride of formula I (Ar is aromatic group) (e.g., pyromellitic anhydride) and (D) an aromatic diamine of formula II (Ar' is aromatic) group (e.g., diaminodiphenyl ether) to obtain the objective solution of polyamic acid having recurring unit of formula III with a concentration pref. 20W30wt.%. If desired, 0W15wt.% of a lower aliphatic alcohol (e.g., ethanol) may be added to this solution.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-218734

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 G 73/06識別記号
NTF庁内整理番号
8016-4J

④ 公開 昭和63年(1988)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 ポリアミック酸溶液の製造方法

⑭ 特 願 昭62-48952

⑮ 出 願 昭62(1987)3月5日

⑯ 発 明 者 村 井 信 之 福岡県大牟田市黄金町2丁目13番地

⑰ 発 明 者 小 林 忠 福岡県大牟田市正山町101

⑱ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

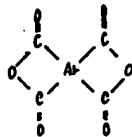
明 細 書

1. 発明の名称

ポリアミック酸溶液の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 式(1)

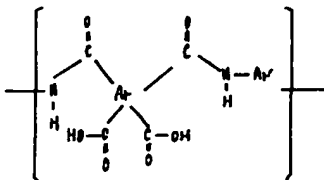


(1)

(式中、Arは芳香族残基を示す。)で表される芳香族二酸無水物類と、式(II)



(式中、Ar'は、芳香族残基を示す。)で表される芳香族ジアミン類とを、有機極性溶剤中に溶解、混合反応させて得られる式(III)



(II)

(式中、Ar、Ar'は式(1)及び式(II)中のAr、Ar'の場合と同じ意味を示す。)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸溶液を製造するに際し、混合反応時に用いる有機極性溶剤中、または得られたポリアミック酸溶液中に、アセトンまたはメチルエチルケトンを加加してポリアミック酸溶液の全溶媒中に10~80重量%含有させ、その際必要あらばさらに低級脂肪族アルコールを0~15重量%含有させることを特徴とする芳香族ポリアミック酸溶液の製造方法。

(2) 式(1)化合物が、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物である特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(3) 式(II)化合物が、3,3'-ジアミノベンゾフェノンである特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

(4) アセトンまたはメチルエチルケトン、ポリアミック酸溶液の全溶媒中に30~60重量%含有させる特許請求の範囲第(1)項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、芳香族ポリイミドの前駆体である芳香族ポリアミック酸溶液を調整する方法に関する。

(従来の技術)

芳香族ポリイミドはすぐれた耐熱性を有する樹脂であり、例えばピロメリット酸二無水物(以下PMDAと略す)と4,4'-オキシジアニリン(以下ODAと略す)よりなるポリイミド樹脂はカプトン(Du Pont社の商標)の名称で、主に耐熱性フィルムとして市販されている。さらに3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(以下BTDAと略す)と3,3'-ジアミノベンゾフェノン(以下DABPと略す)を用いてなるポリイミド樹脂(NASA USP4,065,345他)は、チタンやアルミニウムなどの金属やカプトンなどの耐熱性フィルム等の接着に優れた特性を有するため、耐熱性接着剤として有用である。

しかしながら、これらポリイミド樹脂は環化されてポリイミドとなった状態では流動性に乏しくまたポリイミドの適当な良溶剤がない為、~~ポリイミド~~

、溶剤除去の点より低粘度かつ高濃度の方が好ましいが、現在通常使用されているような溶媒中では濃度と溶液粘度の間に相関性があり、溶液の濃度を高めるとその溶液粘度は指数関数的に上昇し、逆に溶液粘度を低下させるためには、溶液を希釈して濃度を下げなければならず、含浸効率を低下させる。

(本発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上記ポリアミック酸の重合度を変えずに、溶剤組成を工夫することにより従来のポリアミック酸濃度を保持したまま溶液粘度を低下、又は、従来の溶液粘度を保持したままポリアミック酸濃度を高める方法を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、ポリアミック酸溶液の溶剤に特定の溶媒を添加することにより、ポリアミック酸の重合度や濃度は変えることなく溶液粘度を低下させることを可能にし、本発明を完成した。

即ち、本発明は式(Ⅰ)

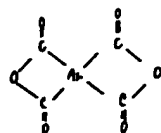
ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸の溶液を用いて各種の成形加工用に供するのが一般的である。

従来、ポリアミック酸溶液は、原料の二酸無水物類とジアミン類を、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのような非プロトン性極性溶媒またはビス(2-メトキシエチル)エーテル(略称ジグリム)などのエーテル系溶剤中に溶解、混合反応させた溶液に調整してこれを、各々の成形・加工用として供給されている。

このポリアミック酸は成形・加工後の樹脂の強度等の所望の物性を保持するためには重合度をある一定の範囲内に入るようにしなければならない。

しかしながら、所望範囲の重合度を有するポリアミック酸の溶液は、溶剤の種類、ポリアミック酸の濃度によってその溶液粘度が決まってしまう、自由に溶液粘度を低減することができない。

従って、複合材料成形の為、例えば炭素繊維にポリアミック酸溶液のワニスを含浸させようとするれば、ポリアミック酸溶液は、作業性、含浸効率

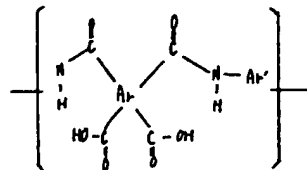


(Ⅰ)

(式中、Arは芳香族残基を示す。)で表される芳香族二酸無水物類と、式(Ⅱ)



(式中、Ar'は、芳香族残基を示す。)で表される芳香族ジアミン類とを、有機極性溶剤中に溶解、混合反応させて得られる式(Ⅲ)



(Ⅲ)

(式中Ar、Ar'は式(Ⅰ)及び式(Ⅱ)中のAr、Ar'の場合と同じ意味を示す。)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸溶液を製造するに際し、混合反応時に用いる有機極性溶剤中、または得られたポリアミック酸溶液中に、アセトン

またはメチルエチルケトンを添加してポリアミッ
ク酸溶液の全溶媒中に10~80重量%含有させ、そ
の際さらに低粘度溶液が所望なら、低級脂肪族ア
ルコールを1~15重量%併用させることを特徴と
する芳香族ポリアミック酸溶液の製造方法である。

本発明において、ポリアミック酸原料の式(Ⅰ)
で示される芳香族二酸無水物としては、前記BTDA
の外に例えば無水ピロメリット酸、ジフェニルエ
ーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジ
フェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、ジフ
ェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、ジ
フェニルスルホキサイドテトラカルボン酸二無水
物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水
物およびこれらのベンゼン環置換誘導体などが挙
げられ、これらの一種または二種以上のものが使
用できる。

また式(Ⅱ)で示される芳香族ジアミンとして
は、前記DABPの外に例えばフェニレンジアミン類
、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフ
ェニルメタン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ジ

アミノジフェニルスルフィド、ジアミノジフェ
ニルスルホキシド、ジアミノジフェニルスルホン及
びこれらのベンゼン環置換誘導体などが挙げられ
る。

またこれらを溶解、混合される溶剤としては、
N-ジメチルアセトアミド(以下DMAcと略す)、
N,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略す)
、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキ
シドのような非プロトン性極性溶媒や、ビス(2-
メトキシエチル)エーテル(以下ジグリムと
略す)、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、
1,4-ジオキサン、1,2-ビス(2-メトキシエトキ
シ)エタンなどのエーテル系極性溶媒が使用でき
るが、式(Ⅰ)化合物にBTDA、式(Ⅱ)化合物に
DABPを用いたポリアミック酸の溶剤としては、通
常DMAc、DMF、ジグリムなどが使用されており
、これらの溶剤を使用した場合は、本発明の実施
は特に適している。

これらの溶剤は一種または複数の混合溶剤とし
て用いてもよく、これに本発明に係るアセトンま

たはメチルエチルケトン(以下MEKと略す)が所
定量添加されて混合溶媒組成液とする。さらに所
望ならこれにエタノール、イソプロパノールなど
の低級脂肪族アルコールを添加すればポリアミッ
ク酸溶液に粘度はさらに低下される。その他安定
剤や成形加工用各種添加剤を混入させても差し支
えない。

ワニス用などのポリアミック酸溶液は、通常、
好ましくは20~30%の濃度に調整して使用されて
おり、本発明においても、アセトンまたはメチル
エチルケトンを添加した後の混合溶媒中のポリア
ミック酸濃度がこの範囲になるように調整するの
がよい。アセトンやMEKそれ自身はポリアミッ
ク酸を溶解しないので、必ず先に挙げた有機極性溶
剤と併用しなければならない。またケトン類でも
ジエチルケトンなどは効果がなく、本発明には適
用できない。

アセトン、MEKの添加された混合溶媒比は、こ
れらの添加比率が高くなる程ポリアミック酸溶液
の溶液粘度が低下する傾向があるが、この比率が

高くなり過ぎるとポリアミック酸の溶解性が悪く
なり、均一な溶液にならない。逆に添加するケト
ン化合物の比率が低くなると溶液粘度の低減効果
が余り期待できない。従ってアセトンまたはMEK
の添加量は、ポリアミック酸溶液の全溶媒中に10
~80重量%含有されるように添加する。通常用い
られるポリアミック酸20~30重量%濃度の溶液の
場合は30~60重量%含有させたほうがよい。

本発明においてはこのような特定のケトン化合
物を添加することにより溶液粘度低減効果は十分
に表れるが、ケトン添加に加えエタノール、イソ
プロパノールのような低級脂肪族アルコール化合
物を適量添加することにより更に溶液粘度を低減
することができる。その際添加される脂肪族アル
コールのポリアミック酸溶液中の比率が高すぎて
も溶液粘度の低減効果には変わりなく、全溶媒に
対する比率は1~15重量%が適当である。

添加されるアセトン、MEKや脂肪族アルコール
化合物は、ポリアミック酸溶液調整時のどの段階
で添加してもいいが、溶液調整時の最初の段階か

ら全溶媒を混合しておくことと反応液の低粘度化により調整時の攪拌効果がよくなるので、好ましい添加方法である。また原料の式(Ⅰ)化合物と式(Ⅱ)の化合物の溶解、混合に用いる溶剤も必ずしも最初から一度に用いる必要もなく、調整時の攪拌濃度に合わせて適宜累積添加してもよい。

以下実施例を示す。

実施例 1

既知の方法で調整された固有粘度 (η_{inh}) が 0.647 dl/g (0.5 g/dl DMAC 溶液 35°C 測定) の、二酸無水物として BTDA、ジアミンとして DABP を原料に用いて得られたポリアミッ酸の 30% DMAC 溶液 1.000 g に、アセトン 240 g と DMAC 260 g を添加混合して溶媒組成が DMAC 80 重量%、アセトン 20 重量% のポリアミッ酸の 20% 溶液を調整し、 η_{inh} 及び 23°C における溶液粘度を B 型粘度計を用いて測定した。結果を表-1 に示す。

実施例 2～8 及び比較例 1～2

実施例-1 と同じポリアミッ酸の 30% DMAC 溶液を使用し、実施例-1 に準じた方法で溶媒組成

が表-1 に示されるような 20% 溶液をそれぞれ調整し、 η_{inh} 及び 23°C における溶液粘度を測定した。結果を DMAC のみの場合 (比較例 1) 及び実施例 3 のアセトンに替えてジエチルケトンを用いた場合 (比較例 2) と共に表-1 に示す。

実施例 9 及び比較例 3

既知の方法で調整された、固有粘度 η_{inh} が、 0.530 dl/g の BTDA と DABP より得られたポリアミッ酸の 30% ジグライム溶液 (溶媒組成 ジグライム 95 重量% エタノール 5 重量%) 1.000 g にアセトン 480 g 、ジグライム 7 g 、エタノール 13 g を添加混合して溶媒組成がジグライム 55 重量%、アセトン 40 重量%、エタノール 5 重量% のポリアミッ酸の 20% 溶液を調整し、 η_{inh} 及び 23°C における溶液粘度を測定した。ジグライムのみの場合の比較例と共に結果を表-1 に示す。

(以下余白)

表-1

ポリアミッ酸溶液	η_{inh} (dl/g)	溶液粘度 23°C (cp)	溶媒組成 (重量%)			濃度 %	原料		
			DMAC	アセトン	ジエチルケトン		BTDA	DABP	
実施例 1	0.647	1,050	80	20	—	20	—	—	1
2	0.648	910	70	30	—	—	—	—	2
3	0.647	800	60	40	—	—	—	—	3
4	0.648	1,100	60	40	HEX	—	—	—	4
5	0.646	750	67	33	70	—	—	—	5
6	0.646	760	65	35	—	—	—	—	6
7	0.647	810	60	30	—	—	—	—	7
8	0.646	790	65	35	IPA	—	—	—	8
比較例 1	0.647	1,360	100	—	—	—	—	—	1
2	0.647	2,520	60	40	ジエチルケトン	—	—	—	2
実施例 9	0.531	370	55	45	—	—	—	—	9
比較例 3	0.530	620	95	5	—	—	—	—	3

実施例 10

1 g セバレートフラスコ中 BTDA 157.89 g 、DABP 106.12 g を、DHP 308.00 g 、アセトン 289.52 g 、エタノール 18.48 g の混合溶媒中で混合反応させて 30% ポリアミッ酸溶液を調整した。結果は表-2 の如く固有粘度 η_{inh} は 0.528 dl/g 、溶液粘度 2.900 cp (23°C) であった。

実施例 11～12 及び比較例 4

実施例 10 の溶媒組成を表-2 のようになるように変えたほかは実施例 10 と同様の方法で溶媒組成が表-2 に示されるような 30% ポリアミッ酸溶液をそれぞれ調整した。DHP のみの場合の比較例と共に結果を表-2 に示す。

実施例 13～14 及び比較例 5～6

実施例 10 の二酸無水物をジアミンを変えた以外は実施例 10 に全く準じた方法で、表-3 のようなポリアミッ酸溶液を調整し、 η_{inh} と溶液粘度を測定した。結果を比較例と共に表-3 に示す。

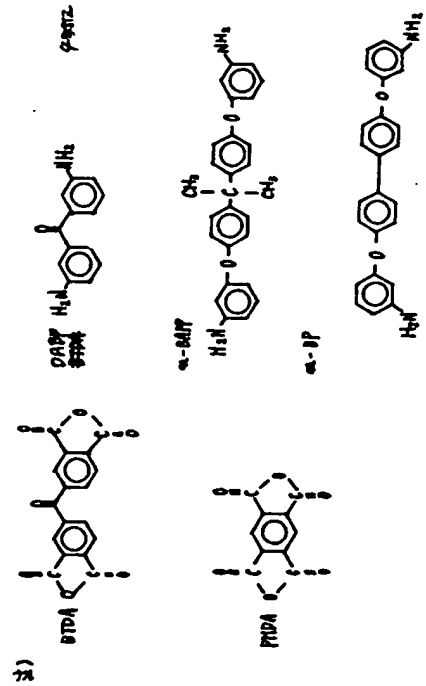
(以下余白)

表-2

原 料	二酸類 水物	BTDA 11 12 比較例 4	DABP 571> 571> 571> 571>	濃 度 %	樹脂組成 (重量%)			ポリアミック酸溶液	
					DHP 50 741> 47	741> 47 60 35 100	297-5 3 — — —	η_{inh} (dL/g)	溶液粘度 23℃ (cp)
実施例10	BTDA	BTDA	DABP	30	DHP 50	741> 47	297-5 3	0.528	2,900
11	11	11	571>	50	60	40	—	0.535	4,400
12	12	12	571>	50	35	65	—	0.538	1,950
比較例 4	比較例 4	比較例 4	571>	50	100	—	—	0.536	10,200

表-3

原 料	二酸類 水物	BTDA 13 比較例 5 実施例14 比較例 6	DABP 571> 571> 571> 571>	濃 度 %	樹脂組成 (重量%)			ポリアミック酸溶液	
					DHP 50 741> 47	741> 47 100 50 100	297-5 3 — 3 —	η_{inh} (dL/g)	溶液粘度 23℃ (cp)
実施例13	BTDA	BTDA	DABP	25	DHP 50	741> 47	297-5 3	0.906	5,800
比較例 5	比較例 5	比較例 5	571>	50	100	—	—	0.910	14,900
実施例14	PHDA	PHDA	DABP	20	DHP 50	741> 47	297-5 3	0.515	142
比較例 6	比較例 6	比較例 6	571>	50	100	—	—	0.511	452



試験例

実施例10、11及び比較例4のポリアミック酸溶液をカプトンフィルム(100H)に100 μ 厚に塗布し、220℃で2時間キュア後、鋼箔(日産圧延鋼)と熱プレスした。その接着片の90°はく離強度を測定した結果を表-4に示す。

表-4

	90° はく離強度 (kg/cm)
実施例10	1.22
11	1.32
比較例 4	1.00

(発明の効果)。

本発明はこれらの実施例より理解できるように、ポリアミック酸溶液に所定量のアセトンまたはHEXを添加することにより、ポリアミック酸の固

有粘度、溶液濃度を変えることなく、著しく溶液粘度を低下できる。

またこれにより、ポリアミック酸をポリイミドにした成形物の物性も向上し加工性に優れたポリイミド樹脂前駆体を本発明は提供でき実用上極めて価値あるものである。

特許出願人

三井東圧化学株式会社

